(19) REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS



(11) N° de publication :

(A nutiliser que pour le classement et les commandes de reproduction)

2.130.975

N° d'enregistrement national

71.10910

(A utiliser pour les paiements d'annuites les demandes de copies officielles et toutes autres correspondances avec FLN P.L.)

® BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE PUBLICATION

- (51) Classification internationale (Int. Cl.) C 07 c 149/00.
- (71) Déposant : ARIES Robert, 69, rue de la Faisanderie, Paris (16).
- (73) Titulaire : Idem (71)
- (74) Mandataire :
- 54 Dérivés phénoxyalcanoiques du probucol.
- (72) Invention de : Robert Aries.
- (33) (32) (31) Priorité conventionnelle :

La présente invention se rapporte à des produits industriels nouveaux constitués par des esters dérivés des acides phénoxy-alcanoïques et des bis(hydroxy-4 phénylthio) alcanes.

Les composés visés par l'invention sont définis par la for-5 mule générale I ci-après :

1

Dans cette formule, R représente une à trois substitutions facultatives pouvant être un ou des restes alcoyle et/ou un ou des restes alcényle et/ou un ou des restes trifluorométhyle et/

15 ou un ou des restes cycloalcoyle et/ou un ou des restes cycloalcényle et/ou un ou des restes aryle et/ou un ou des restes
aralcoyle et/ou un ou des restes aralcényle et/ou un ou des
halogènes et/ou un ou des groupes alcoxy et/ou un ou des groupes
alcoylthio et/ou un ou des groupes aryloxy et/ou un ou des

20 groupes aralcoxy et/ou un ou des groupes arylthio et/ou un ou

20 groupes aralcoxy et/ou un ou des groupes arythilo et/ou un ou des groupes aralcoylthio;

R peut aussi représenter un groupe hydrocarboné divalent

R peut aussi représenter un groupe hydrocarboné divalent CH=CH-CH=CH- joignant deux atomes de carbone vicinaux du noyau benzénique de façon à former un naphtalène pouvant lui-même

25 porter une ou deux substitutions ci-dessus énumérées et, lorsque l'une de ces substitutions est un reste cyclohexyle ou cyclohexenyle, celui-ci pouvant porter une fonction hydroxy- ou oxo et/ou un reste alcoyle ou alcényle;

A représente un groupe hydrocarboné divalent saturé ou éthyléni30 que comprenant l à 18 atomes de carbone en chaîne droite ou
ramifiée et pouvant, facultativement, porter un atome d'oxygène
cétonique ou un groupe hydroxy ou un reste phényle, alcoylphényle
aralcoylphényle, arylphényle, acylphenyle, alcoxyphényle ou
halogénophényle;

35 R' représente un reste alcoyle léger ou un atome d'hydrogène;
R" représente un reste méthyle ou éthyle;
R"' représente un reste tertioamyle ou tertiobutyle;
R"" représente un reste alcoyle léger.

Les composés de l'invention possèdent des propriétés 40 pharmacodynamiques hypocholestérolémiantes et hypolipémiantes. 5

L'invention visc les procédés de fabrication des composés définis par la formule générale ci-dessus.

Ces procédés consistent dans l'action de l'halogénure ou de l'anhydride d'un acide de formule générale II suivante :

dans laquelle A et R sont tels qu'ils ont été précisés précédem10 ment, sur un bis(hydroxy-4 phénylthio)alcane de formule générale
III suivante:

dans laquelle R', R", R"' et R"" sont tels qu'ils ont été précisés précédemment;

La réaction est effectuée, de préférence, dans un liquide inerte servant de solvant ou support, comme par exemple, un hydrocarbure, un éther-oxyde, un hétéroxycle oxygéné, un N,N-dialcoylamide ou leurs mélanges; on opère, de préférence, à une température supérieure à celle de l'ambiante comme, par exemple, celle du reflux du solvant ou support utilisé.

On opère, de préférence, en présence d'une base destinée à fixer l'acide halohydrique déplacé dans la réaction la dite base pouvant être, par exemple, un hydroxyde ou un carbonate alcalin, une amine tertiaire ou un hétérocycle azoté tertiaire, ces derniers pouvant servir en partie ou en totalité de solvant des réactifs en présence. On peut aussi utiliser un dérivé 0-métallique préalablement isolé du bis(hydroxy-4 phénylthio) alcane.

Exemple 1

35 Bis / (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy 7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio 7-2,2 propane.

268 grammes (0,5 molc) de bis(ditertiobuty1-3,5 hydroxy-4 phénylthio)-2,2 propane et 101 grammes (1 mole) de triéthylamine sont introduits dans 4 litres de benzène sec; on ajoute peu à 40 peu 218 grammes (1 mole) de chlorure de (chloro-4 phénoxy)-2

méthyl-2 propionyle; on agite pendant 30 minutes puis porte progressivement au reflux qu'on maintient pendant 30 minutes; on filtre, sans refroidir, pour éliminer le chlorhydrate de triéthylamine puis évapore le benzène sous pression réduite; on lave avec un peu de pentane et sèche sous vide.

Exemple 2

En remplaçant le bis(ditertiobuty1-3,5 hydroxy-4 phénylthio) -2,2 propane par une quantité équimoléculaire d'un autre bis (hydroxy-4 phénylthio)alcane, conforme à la formule III, dans la 10 réaction de l'exemple I, on peut, notamment, obtenir les composés suivants: Bis (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy 7-4 ditertiobutyl -3,5 phénylthio_7-1,1 propane Bis \[\(\(\(\)\) (chloro-4 phenoxy)-2 methyl-2 propionoxy_7-4 ditertio-15 buty1-3,5 phénylthio_7-1,1 éthane Bis / (chloro-4 phenoxy)-2 méthyl-2 propionoxy 7-4 ditertiobutyl -3,5 phénylthio_7-2,2 butane Bis [(chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy] -4 ditertiobutyl -3,5 phénylthio_7-2,2 hexane 20 Bis [(chloro-4 phonoxy)-2 méthyl-2 propionoxy]-4 ditertionmyl -3,5 phénylthio_7-2,2 pro pane Bis [(chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy]-4 méthyl-3 tertiobutyl=5 phénylthio_7-2,2 propane Bis [(chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy_7-4 isopropyl-3 25 tertiobuty1-5 phénylthio_7-2,2 propane Bis [(chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy_7-4 isopropyl-3 tertiobuty1-5 phinylthio_7-1,1 éthane Bis//(chloro-4 phonomy)-2 methyl-2 propionomy_7-4 isopropyl-3 tertiobuty1-5 phony1thio_7-2,2 pentane

Exemple 3

30

En remplaçant la chlorure de (chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionyle, dans le réaction de l'exemple 1, par une quantité . équimoléculaire d'un autre chlorure d'un acide conforme à la formule II, on peut, notamment obtenir les composés suivants : 35 Bis // (chloro-4 phénoxy)acétoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis (chloro-4 phonoxy)-2 propionoxy7-4 ditertiobuty1-3,5 phenylthio_7-2,2 propane Bis [(chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy] -4 ditertiobutyl 40 -3,5 phénylthio_7-2,2 propane

Bis / methyl-2 (trifluoromethyl-4 phenoxy)-2 propionoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis/_(dichloro-2,4 phénoxy)-2 méthy1-2 propionoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane 5 Bis [[(méthyl-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy]-4 ditertiobuty1-3,5 phonylthio_7-2,2 propane Bis/_/(chloro-4 phénoxy)-2 butyroxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis/_(chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 butyroxy_7-4 ditertiobutyl-10 3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis / (trifluorométhyl-4 phénoxy)-2 butyroxy_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio7-2,2 propane Bis __ methyl-2 (trifluoromethyl-4 phenoxy)-2 butyroxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane 15 Bis __ methyl-4 phenoxy-4 valerianoxy_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis// Ethyl-4 phenoxy-4 valérianoxy_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis//Dimethyl-2,4 phénoxy-4 valérianoxy_7-4 ditertiobutyl-3,5 20 phénylthio_7-2,2 propane Bis / Diméthyl-2,4 phénoxy-4 pentène-2 oyloxy 7-4 ditertiobutyl -3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis / (chloro-4 phenoxy)-4 methyl-4 valerianoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane 25 Bis//(chloro-4 phénoxy)-4 diméthy1-2,4 valérianoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis//(chloro-4 phénoxy)-4 diméthyl-2,4 pentène-2 oyloxy_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio J-2,2 propane Bis [(chloro-4 méthyl-2 phénoxy)-4 diméthyl-2,4 valérianoxy] 30 -4 ditertiobutyl-3,5 phémylthio_7-2,2 propane Bis/_(chloro-4 phénoxy)-4 butyroxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis/ (chloro-4 phonoxy)-4 hydroxy-3 methyl-4 valerianoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phény1thio_7-2,2 propane 35 Bis [(chloro-4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-4 valérianoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis [(chloro-4 phenoxy)-4 hydroxy-3 diméthyl-2, 4 valérianoxy_7 -4 ditertiobuty1-3,5 phonylthio_7-2,2 propane Bis//(chloro-4 phénoxy)-4 oxo-3 diméthyl-2,4 valérianoxy_7-4 40 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane

Bis//(chloro-4 phénoxy)-4 hydroxy-3 methy1-2 valérianoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phonylthio_7-2,2 propane Bis/[(dichloro-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-4 valérianoxy_7 -4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane 5 Bis//(dichloro-2,4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-4 valérianoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phony1thio_7-2,2 propane Bis//(dichloro-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-2 valérianoxy/-4 ditertiobuty1-3,5 phonylthio_7-2,2 propane Bis / (dichloro-2,4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-2 valérianoxy_7-4 10 ditertiobuty1-3,5 ph@nylthio_7-2,2 propane Bis / (dichloro-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 diméthyl-2,4 valérianoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phenylthio_7-2,2 propane Bis//(dichloro-2,4 phénoxy)-4 oxo-3 diméthy1-2,4 valérianoxy_7 -4 ditertiobuty1-3,5 phény1thio_7-2,2 propane 15 Bis [(trifluorométhyl-4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-4 valérianoxy_7-1 ditertiobuty1-3,5 phény1thio_7-2,2 propane Bis//(trifluorométhyl-4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-2 valerianoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis//(trifluorométhyl-4 phénoxy)-4 oxc-3 méthyl-4 valérianoxy_7 20 -4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis//(trifluorométhyl-4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-2 valérianoxy_7 -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis (diméthyl-2, 4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-4 valérianoxy 7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthto_7-2,2 propane 25 Bis [[diméthyl-2,4 phénoxy]-4 oxo-3 méthyl-4 valérianoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phény1thio_7-2,2 propane Bis//(diméthyl-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-2 valérianoxy_7 -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis//(diméthyl-2,4 phónoxy)-4 oxo-3 méthyl-2 valérianoxy/-4 30 ditertiobuty1-3,5 phonylthio_7-2,2 propane Bis//(méthyl-2 chloro-4 phónoxy)-2 hydroxy-3 méthyl-4 valérianoxy_7-4, ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis//(methyl-2 chloro-4 phonoxy)-2 hydroxy-3 methyl-2 valérianoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane 35 Bis//(méthy1-2 chloro-4 phénoxy)-2 oxo-3 méthy1-4 valérienoxy_7 -4 ditertiobuty1-3,5 phenyIthio_7-2,2 propane Bis [[(methyl=2 chloro-4 phonoxy)-4 oxo-3 methyl=2 valurianoxy_7 -4 ditertiobuty1-3,5 phenylthio_7-2,2 propane Bis $\sqrt{\alpha}$ -(methyl-2 chloro-4 phenoxy) α -(chloro-4 phényl)acétoxy $\sqrt{\beta}$ -4 ditertiobuty1-3,5 phonylthio_7-2,2 propane

Bis/ α -(méthyl-2 chloro-4 phénoxy) α -(trifluorométhyl-4 phényl) acétoxy_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis/ α -(dichloro-2,4 phénoxy) α -(chloro-4 phényl) acétoxy_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio_7-2,2 propage

- Bis \(\sum_{\alpha} \) \(\alpha \) (diméthy1-2,4 phénoxy) α-(chloro-4 phényl)acétoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane

 Bis \(\sum_{\alpha} \) (chloro-4 phénoxy) α-(chloro-4 phényl)acétoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane

 Bis \(\sum_{\alpha} \) (diméthy1-2,4 phénoxy) α-(chloro-4 phényl)acétoxy_7-4
- ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane

 Bis/\[\alpha\] = (trifluorométhy1-4 phénoxy) α-(chloro-4 phényl)acétoxy_7

 -4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane

 Bis/\[\alpha\] = (méthy1-2 trifluorométhy1-4 phénoxy) α-(chloro-4 phényl)

 acétoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane
- Bis / (cyclohexyl-6 naphtyl-2)oxy-2 méthyl-2 propionoxy_7-4
 ditertiobutyl-3,5 phénylthio_7-2,2 propane
 Bis / / (hydroxy-3 cyclohexyl)-6 naphtyl-2_7oxy-2 méthyl-2
 propionoxy_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio_7-2,2 propane
 Bis / / (hydroxy-3 méthyl-3 cyclohexyl)-6 naphtyl-2_7oxy-2
- méthyl-2 propionoxy_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio_7-2,2propane

 Bis/_/_(hydroxy-3 cyclohexène-1 yl)-6 naphtyl-2_7oxy-2 méthyl-2

 propionoxy_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio_7-2,2 propane

 Bis/_/_(hydroxy-3 éthyl-3 cyclohoxyl)-6 naphtyl-2_7xy-2 méthyl
 2 propionoxy_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio_7-2,2 propane
- 25 Bis [[(hydroxy-3 vinyl-3 cyclohexyl)-6 naphtyl-2 oxy-2 méthyl-2 propionoxy] 4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio] -2,2 propane

 Bis [(cyclohexyl-6 naphtyl-2) oxyacétoxy] -4 ditertiobutyl-3,5

 phénylthio] -2,2 propane

 Bis [[(oxo-3 cyclohexyl-6) naphtyl-2] oxyacétoxy] 7-4
- ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane

 Bis///(oxo-3 cyclchexyl)-6 naphty1-2/oxy-2 méthy1-2 propiono
 xy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane

 Bis///(oxo-3 cyclohexène-1 yl)-6 naphty1-2_7oxyacétoxy_7-4

 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane
- 35 Bis///(oxo-3 cyclohexène-1 y1)-6 naphty1-2_7oxy-2 méthy1-2 propionoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phonylthio_7-2,2 propane

REVENDICATIONS

1°. Produits industriels constitués par les composés définis par la formule générale I suivante :

dans laquelle R représente une à trois substitutions facultati-10 ves pouvant être un ou des restes alcoyle et/ou un ou des restes alcényle et/ou un ou des restes trifluorométhyle et/ou un ou des restes cycloalcoyle et/ou un ou des restes cycloalcènyle et/ou un ou des restes aryle ct/ou un ou des restes aralcoyle et/ou un ou des restes aralcényle et/ou un ou des halogènes et/ 15 ou un ou des groupes alcoxy et/ou un ou des groupes alcoylthio et/ou un ou des groupes aryloxy et/ou un ou des groupes aralcoxy et/ou un ou des groupes arylthio et/ou un ou des groupes aralcoylthio; R peut aussi représenter un groupe hydrocarboné divalent -CH=CH-CH=CH= joignant deux atomes de carbone vicincux du noyau 20 benzénique de façon à former un naphtalène pouvant lui-même porter une ou deux substitutions ci-dessus énumérées et, lorsque l'une de ces substitutions est un reste cyclohexyle ou cyclohexenyle, celui-ci pouvant porter une fonction hydroxy ou oxo et/ou un reste alcoyle ou alcényle; 25

A représente un groupe hydrocarboné divalent saturé ou éthylénique comprenant l à 18 atomes de carbone en chaîne droite ou ramifiée et pouvant, facultativement, porter un atome d'oxygène cétonique ou un groupe hydroxy ou un reste phenyle, alcoyl-

30 phényle, aralcoylphónyle, arylphényle, acylphényle, alcoxyphényle ou halogénophényle;

R' représente un reste alcoyle léger ou un atome d'hydrogène; R' représente un reste méthyle ou éthyle;

R" représente un reste tertioamyle ou tertiobutyle;

35 R"" représente un reste alcoyle léger;
20. Produit industriel conforme à la première revendication
constitué par la Bis//(chloro-4 phányl)-2 propionoxy_7-4
ditertiobutyl-3,5 phénylthio_7-2,2 propane
30. Produits industriels conformes à la première revendication

constitués par les composés suivants : Bis//(chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionexy_7-4 ditertiobutyl -3,5 phénylthio_7-1,1 propane Bis//(chloro-4 phenoxy)-2 méthyl-2 propionoxy_7-4 ditertio-5 buty1-3,5 phénylthio_7-1,1, éthane Bis/_/(chloro-4 phenoxy)-2 methyl-2 propionoxy_7-4 ditertiobutyl -3,5 phénylthio/-2,2 butane Bis/_/(chloro-4 phonoxy)-2 methyl-2 propionoxy_7-4 ditertiobutyl -3,5 phénylthio_7-2,2 hexanc 10 Bis//(chlcro-4 phonoxy)-2 mothyl-2 propionoxy/-4 ditertioamyl -3,5 phenylthio_7-2,2 propane Bis//(chloro-4 phonoxy)-2 methyl-2 propionoxy_7-4 mothyl-3 tertiobutyl-5 phenylthio_7-2,2 propane Bis//(chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy_7-4 isopropyl-3 15 tertiobuty1-5 phénylthio_7-2,2 propane Bis/_(chloro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy_7-4 isopropyl-3 tertiobuty1-5 phénylthio_7-1,1 éthane Bis//(chlcro-4 phénoxy)-2 méthyl-2 propionoxy_7-4 isopropyl-3 tertiobuty1-5 phénylthio_7-2,2 pentane 20 40. Produits conformes à la première revendication constitués par les composés suivants : Bis//(chloro-4 phonoxy)acétoxy_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio/ Bis//(chloro-4 phonoxy)-2 propionoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 25 phenylthio_7-2,2 propane Bis//(chloro-4 phonoxy)-2 methyl-2 propionoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phenylthio_7-2,2 propane Bis//méthy1-2 (trifluorométhy1-4 phénoxy)-2 propionoxy7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio_7-2,2 propane 30 Bis//(dichloro-2,4 phénoxy)-2 méthy1-2 propionoxy/-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis/_/(méthyl-4 phénoxy)-2 méthyl-: propionoxy_7-4 ditertiobutyl -3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis//(chloro-4 phénoxy)-2 butyroxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 35 phénylthio_7-2,2 propane Bis//(chloro-4 phénoxy)-2 methyl-2 butyroxy_7-4 ditertiobutyl-3,5 phánylthio_7-2,2 propane

Bis/_/(trifluoromothyl=4 phénoxy)-2 butyroxy_7-4 ditertiobutyl=

40 Bis / methyl-2 (trifluoromethyl-4 phenoxy)-2 butyroxy 7-4

3,5 phénylthio_7-2,2 propane

ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane

Bis // méthyl-4 phénoxy-4 valérianoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5

phénylthio_7-2,2 propane

Bis // Ethyl-4 phénoxy-4 valérianoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5

- phénylthio_/-2,2 propane

 Dis____Diméthyl-2,4 phénoxy-4 valérianoxy_7-4 ditertiobutyl-3,5

 phénylthio_7-2,2 propane

 Bis____Diméthyl-2,4 phénoxy-4 pentène-2 oyloxy_7-4 ditertio
 butyl-3,5 phénylthio_7-2,2 propane
- 10 Bis / (chloro-4 phónoxy)-4 méthyl-4 valérianoxy_7-4 ditertio-butyl-3,5 phénylthio_7-2,2 propane
 Bis / (chloro-4 phónoxy)-4 diméthyl-2,4 valérianoxy_7-4
 ditertiobutyl-3,5 phénylthio_7-2,2 propane
 Bis / (chloro-4 phónoxy)-4 diméthyl-2,4 pentène-2 oyloxy_7-4
- 15 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane

 Bis/_(chloro-4 méthy1-2 phénoxy)-4 dimethy1-2,4 valérianoxy_7

 -4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane

 Bis/_(chloro-4 phénoxy)-4 butyroxy_7-4 ditertiobuty1-3,5

 phénylthio_7-2,2 propane
- 5°. Produits conformes à la première revendications constitués par les composés suivants

 Bis//(chloro-4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-4 valérianoxy_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio_7-2,2 propane

 Bis//(chloro-4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-4 valerianoxy_7-4
- 25 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane

 Bis / (chloro-4 phénoxy)-4 hydroxy-3 diméthy1-2,4 valérianoxy_7

 -4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane

 Bis / (chloro-4 phénoxy)-4 oxo-3 diméthy1-2,4 valérianoxy_7-4

 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane
- Bis [(chloro-4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-2 valérianoxy_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio_7-2,2 propane

 Bis [(dichloro-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-4 valérianoxy_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio_7-2,2 propane

 Bis [(dichloro-2,4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-4 valérianoxy_7-4
- ditertiobuty1-3,5 phonyithio_7-2,2 propane

 Bis / (dichlero-2,4 phonoxy)-4 hydroxy-3 mothy1-2 valorianoxy_7

 -4 ditertiobuty1-3,5 phonyithio_7-2,2 propane

 Bis / (dichlero-2,4 phonoxy)-4 oxo-3 mothy1-2 valorianoxy_7-4

 ditertiobuty1-3,5 phonyithio_7-2,2 propane
- 40 Bis [[(dichlore-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 diméthyl-2,4 valérienoxy

-4 ditertiobuty1-3,5 phenylthio_7-2,2 propane Bis///(dichloro-2,4 phonoxy)-4 oxe-3 diméthyl-2,4 valdrinnoxy_7 -4 ditortiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis//(trifluoremethyl-4 phonoxy)-4 hydroxy-3 methyl-4 5 volérianoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis//((trifluorométhyl=4 phénoxy)=4 hydroxy=3 méthyl=2 val rianoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phenylthio_7-2,2 propane Bis/_/(trilluoromethyl-4 phenoxy)-4 oxo-3 methyl-4 valerianoxy_7 -4 ditertiobuty1-3,5 phonylthio_7-2,2 propane 10 Bis [(trifluorométhyl-4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-2 valérianoxy_7 -4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis [(diméthy1-2,4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-4 válérianoxy_7 -4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis [(diméthy1-2,4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-4 valérianoxy_7-4 15 ditertiobuty1-3,5 phenylthio_7-2,2 propane Bis [(diméthyl-2, 4 phénoxy)-4 hydroxy-3 méthyl-2 valérianoxy_7 -4 ditertiobuty1-3,5 ph nylthio_7-2,2 propane Bis//(diméthy1-2,4 phénoxy)-4 oxo-3 méthy1-2 valérianoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane 20 Bis/ (méthyl-2 chloro-4 phínoxy)-2 hydroxy-3 méthyl-4 valérianoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane Eis//(methyl-2 chloro-4 phenoxy)-2 hydroxy-3 methyl-2 valérianoxy_7-2,2 propane Bis [(méthyl-2 chloro-4 phénoxy)-2 oxo-3 méthyl-4 valérianoxy] 25 -4 ditertiobuty1-3,5 phény1thio_7-2,2 propane Bis [(méthyl-2 chloro-4 phénoxy)-4 oxo-3 méthyl-2 valérianoxy] -4 ditertiobuty1-3,5 phonylthio_7-2,2 propane 6°. Produits conformes à la premiere revendication constitués par les composés suivants : Bis \[\lambda - (méthyl-2 chloro-4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl)acétoxy \] -4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis/ $/\alpha$ -(méthyl-2 chloro-4 phénoxy) α -(trifluorométhyl-4 phényl) acétoxy_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis [[a-(dichloro -2,4 phénoxy) a-(chloro -4 phényl)acetoxy_7-4 35 ditertiobuty1-3,5 phény1thio_7-2,2 propane Bis/[α-(aimethyl-2,4 phénoxy) a-(chloro-4 phényl)acétoxy_7-4 ditertiobuty1-0,5 phonylthio_7-2,2 propane Bis//a-(chlore-4 phénoxy) u-(chlore-4 phényl)acétoxy/-4 ditertiobuty1-3,5 phonylthio_7-2,2 propone

40 Bis [[a-(diméthoxy-2,4 phenoxy) u-(chloro-4 phenyl)acétaxy] -4

ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis/__a-(trifluorométhyl-4 phénoxy) u-(chloro-4 phényl)acétoxy/ -4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis//a-(methyl-2 trifluoromethyl-4 phenoxy) u-(chloro-4 phenyl) 5 acétoxy_7-4 ditortiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane 7°? Produits conformes à la première revendication constitués par les composés suivants : Bis//(cyclohemyl-6 naphtyl-2)oxy-2 methyl-2 propionoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane 10 Bis/// (hydroxy-3 cyclohexyl)-6 naphtyl-2_7oxy-2 methyl-2 propionoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phonylthio_7-2,2 propane Bis///(hydroxy-3 méthyl-3 cyclohoxyl)-6 naphtyl-2_7oxy-2 méthyl-2 propionoxy_74 diterticbuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis///(hydroxy-3 cyclohexène-1 y1)-6 naphty1-2_7exy-2 méthyl-2 propionoxy_7-4 ditertiobutyl-3,5 phónylthio_7-2,2propane Bis///(hydroxy-3 éthyl-3 cyclohexyl)-6 naphtyl-2_/oxy-2 méthyl-2 propionoxy_7-4 ditertiobutyl-3,5 phénylthio_7-2,2propane Bis///(hydroxy-3 vinyl-3 cyclohexyl)-6 naphtyl-2_7oxy-2 méthy1-2 propionoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phény1thio7-2,2 propane 20 Bis/-/(cyclohexyl-6 naphtyl-2)oxyacétoxy_7-4 ditertiobutyl-3,5 Phénylthio_7-2,2 propane Bis///(oxo-3 cyclohexyl-6)naphtyl-2_7oxyacétoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis///(oxo-3 cyclohexyl)-6 naphtyl-2/oxy-2 methyl-2 25 propionoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phonylthio_7-2,2 propane Bis///(oxo-3 cyclohexène-1 yl)-6 naphtyl-2_7oxyacétoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phénylthio_7-2,2 propane Bis/ $\frac{1}{\sqrt{(oxo-3)}}$ cyclohexène-1 yl)-6 naphtyl-2 $\frac{1}{\sqrt{(oxo-3)}}$ cyclohexène-1 yl)-6 naphtyl-2 $\frac{1}{\sqrt{(oxo-3)}}$ propionoxy_7-4 ditertiobuty1-3,5 phonylthio_7-2,2 propane 30 8ºProcédé de fabrication consistant dans l'action d'un halogénure ou d'un anhydride dérivé d'un acide défini par la formule généra-

le II suivante :

dans laquelle A et R sont comme il est dit dans la première revendication, sur un bis (hydroxy-4 phénylthio)alcane défini par la formule générale III suivante

5

dans loquelle R', R", R"' et R"" sont comme il est dit dans la première revendication.

9.º Procédé conforme à la revendication 8 caractérisé par la présence dans le milieu réactionnel d'une base minérale ou d'une amine tertiaire ou d'un hétérocycle azoté tertiaire.

10°. Procédé conforme à la revendication 8 caractérisé par l'emploi d'un dérivé 0-métallique du bis(hydroxy-4 phénylthio) alcane de formule III.